

静电技术应用专题系列介绍

第三讲 驻极体及其应用

惠 和 兴

(北京理工大学应用物理系)

本文介绍了驻极体荷电的机理和种类,荷电情况的描述和测试原理,形成驻极体的几种主要方法及其优缺点等,最后介绍了驻极体在各个领域的应用情况和前景。

驻极体是长久荷电的介质,其电荷可以是因极化的“冻结”而呈现的极化电荷,也可以是陷入表面或体内“陷阱”中的正负电荷。早在18—19世纪,格莱和法拉第就已先后注意到驻极体现象(Gray, 1732; Faraday, 1839)。驻极体(electret)这一名称是亥维赛(Heaviside)于1892年引进的,此名称意味着驻极体是永磁体(magnet)的电类似物。1919年,日本海军大学的江口元太郎(Eguchi)首次制成了人工驻极体,从此,人们开始了对驻极体的多方面研究,包括荷电或极化技术,荷电机理,电荷的等温衰减,热激电流分析以及驻极体在各个领域的应用等。

早期研究的驻极体材料是巴西棕榈蜡或它与松脂的等量混合物,最近二十年,人们大量地研究了聚合物驻极体。与天然材料相比,后者有更好的荷电能力,更优良的机械性能,便于制成厚度为微米量级的薄膜。聚合物驻极体材料大致可分为两类:一类是高绝缘材料,例如聚四氟乙烯(PTFE)、聚全氟乙丙烯(FEP)等,它们可长久地贮存电荷;另一类是极性强的材料,例如聚偏二氟乙烯(PVDF),它们可长久保留极化,有明显的压电和热电效应。目前,这两类驻极体都受到人们的重视,并已发现了许多实际应用。

一、驻极体荷电概况

图1是驻极体荷电情况示意图。我们对图中各类电荷说明如下:

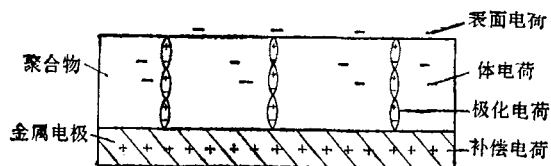


图1 驻极体荷电示意图

1. 表面电荷

聚合物表面总是存在杂质、氧化物、被切断的分子链以及吸附的其他分子,这些缺陷都会使聚合物形成表面陷阱,可能捕获正电荷或负电荷。被表面陷阱捕获的电荷称为表面电荷。

2. 极化电荷

在未极化时,聚合物分子(偶极子)主链或侧链上极性基团的排列是杂乱的,它们在各自的平衡位置附近作无规则的热摆动。偶极子的每一个平衡位置对应着位能的一个极小值,即一个位阱。如果偶极子获得了附加的能量(例如热运动加剧),或者由于电场的的作用使位阱倾斜,就有可能跳出原有的位阱,并沿电场方向整

齐排列,冷却后,偶极子就被“冻结”在电场方向附近的陷阱中,形成介质的永久极化,使介质表面或体内出现极化电荷。这种电荷的极性与相邻极化电极的极性相反,称为异号电荷。

3. 体电荷(空间电荷)

聚合物内部往往有杂质离子以及各种缺陷,例如多晶中的空隙,晶体和无定形区域的界面,长分子链的折转、扭曲或切断等,从而形成电子或空穴的陷阱。在外电场作用下,正负离子将向两极分离,并可能被陷阱捕获,外界的电荷载也有可能进入介质体内的陷阱中,造成介质体内永久性荷电,称为体电荷。离子向两电极的移动形成空间电荷的异号电荷。它们一般是不稳定的,外界注入的空间电荷的极性与相邻极化电极同号,称为同号电荷。当今稳定驻极体的电荷都是同号电荷。

二、等效表面电荷

驻极体可分为偶极型和单极型两种。前者是由于正负离子分离或偶极子定向排列并被陷阱捕获而形成的,这种驻极体的相对两个表面显示不同极性。后者是由于电子或空穴被表面或体内陷阱捕获而形成的,其两面显示相同极性。在实际应用中,大多数场合不需要了解电荷的详细分布情况,只要了解介质表面或它与电极间的气隙中的电场。在这种场合,可以用等效表面电荷的概念来描述驻极体的荷电特性。

设想驻极体的全部电荷折合成一定数量集中在表面,而内部好象完全没有电荷,如果这种折合的表面电荷在表面及气隙中所产生的场强与实际的场强相等,则这种折合表面电荷就称为等效表面电荷。下面我们以单面蒸金驻极体为例来说明这一概念。

如图2所示,一驻极体薄片置于两金属电极之间,下电极是蒸镀的,上电极与驻极体之间有气隙。 x 轴垂直于薄片表面,原点选在聚合物的下表面处。 s_1 和 s_2 分别是聚合物薄片和气隙的厚度,聚合物的相对介电常数为 ϵ_r 。设电

荷横向分布均匀,体电荷密度 $\rho(x)$ 只是 x 的函数。利用高斯定理和环路定理,可以求得^[4]此体电荷分布对等效表面电荷密度的贡献为

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{s_1} \int_0^{s_1} x \rho(x) dx. \quad (1)$$

气隙中的场强大小为

$$E = \frac{s_1 \hat{\sigma} / (\epsilon_0 \epsilon_r)}{s_2 + s_1 / \epsilon_r}, \quad (2)$$

式中 ϵ_0 为真空电容率。

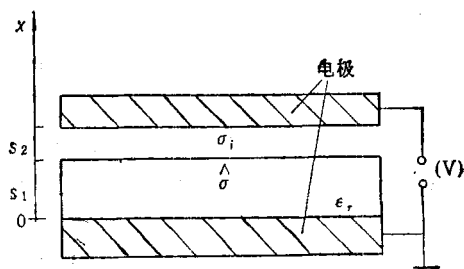


图2 驻极体的等效面电荷密度

在上下电极短路的条件下,上电极的感应电荷面密度为

$$\sigma_i = \hat{\sigma}. \quad (3)$$

若驻极体除体电荷分布外,还有实际的面电荷,则等效面电荷密度就等于体电荷的贡献与面电荷贡献的代数和。

如果在上电极加适当的电压 V_0 ,使气隙中的电场正好等于零,则可得等效面电荷密度与 V_0 的关系为

$$\hat{\sigma} = -\epsilon_0 \epsilon_r V_0 / s_1. \quad (4)$$

测量驻极体等效面电荷密度的方法很多,对于单面蒸金的驻极体,可采用动电容法,图3是这种装置的示意图。此图与图2类似,但上电极改为振动极板,用机械方法使其振动(例如用喇叭), V_0 是补偿用直流电压。当 $V_0 = 0$ 时,上下电极之间将输出交流信号,如果调节 V_0 ,使气隙中的电场正好等于零,则输出端交流信号将消失。根据(4)式,就可由此 V_0 值求出等效表面电荷密度。

有时还要用到表面电位的概念。表面电位定义为上下表面之间的电位差。当上下电极短路时,表面电位在数值上等于气隙中的电位降,

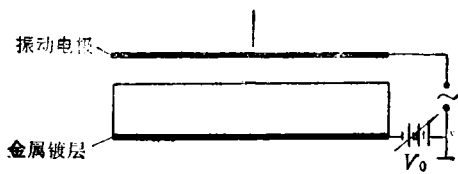


图3 测量等效面电荷密度的装置示意图

即等于(2)式确定的场强乘以 s_2 :

$$V_s = \frac{s_1 \sigma / (\epsilon_0 \epsilon_r)}{1 + s_1 / (\epsilon_r s_2)} \quad (5)$$

对于驻极体电容传声器, 驻极体薄膜通常就是振动膜, 它很薄, 因此 $s_1 \ll s_2$ 的条件通常成立, 此时有

$$V_s = s_1 \sigma / (\epsilon_0 \epsilon_r) \quad (6)$$

在应用中通常是以(6)式决定的 V_s 作为驻极体的表面电位, 在一定条件下此电位相当于普通电容传声器中的直流偏压^[2,3].

三、驻极体的制备

制备驻极体有多种方法, 例如热极化法、电晕法、电子射线法、液体接触法等等。它们各有优缺点, 可根据实际需要选用不同方法。下面我们作一简单介绍。

1. 热极化法

热极化法的要点是, 在温度较高的情况下加电场, 在电场中使聚合物冷却, 然后撤去电场。为了防止聚合物氧化, 通常将电极和样品置于充氮环境中。这种方法既可使样品极化, 也可使电子注入表面陷阱或靠近表面的体陷阱中。加热的最高温度应稍高于聚合物的玻璃化温度 [聚四氟乙烯约 150—200°C, 聚脂薄膜 (mylar) 约 100—150°C], 所用电场约 0.1—1 MV/cm, 极化时间约几分钟到一小时, 此期间应保持恒温。

热极化法的优点是成品的极化或荷电稳定, 缺点是电荷分布不易均匀, 所需时间较长。

2. 电晕法和电子射线法

电晕法通常要在聚合物的一面镀电极, 在此电极和针状或刃状电极间加几千伏电压, 使之产生电晕放电。为了使电晕电流均匀地达到

聚合物表面, 在电晕电极与样品表面之间一般加一个栅状电极, 并加几百伏电压^[4]。另一种方法是用低能电子束喷射聚合物表面, 为了使荷电均匀, 样品上方通常加散焦线圈或扫描线圈。

电晕法和电子射线法产生的荷电一般是均匀的, 但不能用来使样品极化, 需要进行各种热处理才能提高荷电的稳定性。

3. 液体接触法

将软的潮湿电极(蘸水或酒精等液体)与样品的一个表面接触, 样品背面蒸金作下电极, 两电极间加直流高压, 并使湿电极在样品表面来回移动。电荷转移是在液体和聚合物交界面处的偶电层内发生的。使用这种方法, 样品的表面电位几乎等于外加直流电压, 因此便于控制样品最后达到的面电荷密度值, 荷电的均匀性也较好。

四、热激电流分析

驻极体的热激电流 (TSC) 谱能提供关于陷阱深度(活化能)、陷阱密度、极化弛豫时间等方面的重要信息。热激电流包括热激消极化电流 (TSDC) 和热激极化电流 (TSPC), 测量热激电流的方法有接触电极法和非接触电极法两种, 它们所提供的信息起到相互补充的作用。

将已驻极体化的样品置于两电极之间, 以恒定的速率升温, 因热运动加剧, 极化逐渐松弛, 表面或体内的电荷逐渐释放, 在此过程中用高感度电流计测出两电极间流过的电流, 这就是 TSDC。如果样品原来未驻极体化, 两电极间加电压并使样品匀速升温, 这种情况下两电极间流过的电流就是 TSPC。

上面提到的两个电极, 其中一个是在蒸镀在聚合物表面的, 另一个可以是蒸镀的(接触电极法), 也可以与聚合物表面之间留有一定的空隙(非接触电极法)。

图4是几种材料的典型热激消极化电流谱, 电流采用对数坐标, 横轴是温度, 低温是用液氮获得的。由图4可见, 从低温到高温, 电流

曲线一般依次出现 $\gamma, \beta, \alpha, \rho$ 等四个峰。 γ 峰是由于电荷在聚合物分子链的侧链内部运动引起的, β 峰对应于侧链本身的运动, α 峰对应于主链和侧链的联合运动, 此峰的峰值温度大致对应于聚合物的玻璃化温度。以上三个峰都和偶极子的运动有关。 ρ 峰与高聚物中结晶成分的变化有关, 它是由于空间电荷的移动引起的, 一般在较高温度下出现, 也可能不出现。

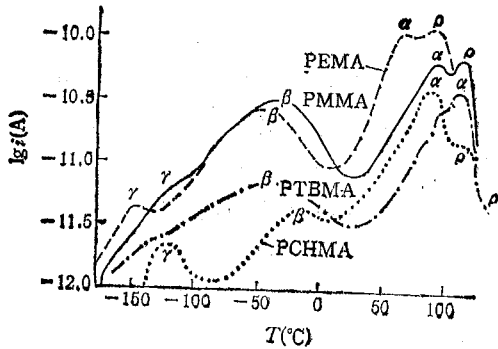


图4 驻极体的 TSDC 电流谱

PEMA 为聚乙基丙烯酸甲酯; PMMA 为聚甲基丙烯酸甲酯; PtBMA 为聚特丁基丙烯酸甲酯; PCHMA 为聚环己基丙烯酸甲酯

电流峰的位置、形状、宽度、高度等与聚合物的陷阱深度、陷阱密度及其空间分布、极化或荷电情况等因素有关。下面我们对由于取向偶极子的热紊乱引起的电流作一些说明。为此, 我们作如下几点简化假设: (1) 介质内只有一种类型的陷阱; (2) 极化强度 $P(t)$ 的空间分布始终是均匀的; (3) 采用接触电极法, 因而介质内部电场为零。在这些条件下, 电流随时间的变化为

$$i(t) = \frac{dP(t)}{dt} \quad (7)$$

$P(t)$ 的衰减一般服从德拜方程

$$\frac{dP(t)}{dt} + \alpha(T)P(t) = 0, \quad (8)$$

式中 $\alpha(T)$ 称为极化弛豫频率, T 为温度。由此可得

$$P = P_0 \exp \left[-h \int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right], \quad (9)$$

$$i(T) = -\alpha(T)P_0 \exp \left[-h \int_{T_0}^T \alpha(T) dT \right], \quad (10)$$

式中 $h = \frac{dt}{dT}$ 是升温速率 $\frac{dT}{dt}$ 的倒数, P_0 为 $T = T_0$ 时的极化强度。

$\alpha(T)$ 的变化规律一般是属于阿雷纽斯 (Arrhenius) 型, 即

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp[-\Delta E/kT], \quad (11)$$

式中 α_0 为常数, ΔE 为活化能, k 为玻耳兹曼常数。由此可得到几个重要关系:

(1) 当 $T \rightarrow T_0$ 时, $h \int_{T_0}^T \alpha(T) dT = 0$, 由

(10) 式和 (11) 式得

$$\frac{d \ln i(T)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = -\Delta E/k, \quad (12)$$

即 $\ln i(T)$ 随 $1/T$ 变化曲线的初始上升率正比于活化能 ΔE 。

(2) 对 (10) 式取微分, 令 $\frac{di(T)}{dT} = 0$, 得

$$\frac{d}{dT} \frac{1}{\alpha(T)} = -h. \quad (13)$$

此式决定峰值温度。当 $\alpha(T)$ 为阿雷纽斯型时, 此式化为

$$\alpha(T_m) h k T_m^2 / \Delta E = 1, \quad (14)$$

式中 T_m 为峰值温度。

除上述关系外, 还可得到不同升温速率所对应的峰值温度的移动规律, 以及峰值电流满足的规律等, 此处不再介绍, 读者可参阅文献 [5]。

五、驻极体的应用

近年来, 驻极体已得到广泛应用。我们就几个主要方面作一简介。

1. 音响元件

聚合物驻极体目前最重要的用处是作话筒, 这种话筒几乎不受机械振动、冲击及电磁干扰影响, 结构简单, 选价低廉。它也可用于水声探测以及宇宙飞船中探测流量撞击的传感器阵列。

2. 空气净化

驻极体空气净化装置可有效地除去粒径为
(下转第 518 页)